

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140094

(43) 公開日 平成10年(1998) 5 月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 J 7/00

C 0 9 J 7/00

11/04

11/04

11/06

11/06

133/08

133/08

// C 0 8 F 220/18

C 0 8 F 220/18

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L ( 全 16 頁 ) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-301856

(22) 出願日

平成 8 年 (1996) 11 月 13 日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 東 賢一

京都市南区上鳥羽上調子町 2 - 2 積水化

学工業株式会社内

(72) 発明者 戸野 正樹

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学

工業株式会社内

(72) 発明者 矢原 和幸

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学

工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 粘着テープ

(57) 【要約】

【課題】 優れた応力緩和特性を示し、高い接着強度と難燃性を共に発現させ、アルカリに浸食されない耐久性を有する粘着テープを提供する。

【解決手段】 アルキル基の炭素数が 2 ～ 1 8 のアクリル酸エステルモノマー ( a ) を主成分とするモノマー 1 0 0 重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー ( a ) と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー ( b ) 1 ～ 2 0 重量部、光重合開始剤 ( c ) 0 . 0 1 ～ 5 重量部及びボリリン酸アンモニウム ( d ) 5 ～ 1 0 0 重量部からなる光重合性モノマー組成物を光重合して得られ、1 0 0 % 伸長で 2 0 分後の応力緩和率が 5 0 % 以上であることを特徴とする粘着テープ。

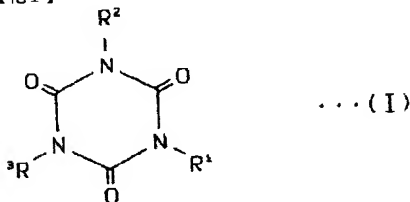
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキル基の炭素数が2～18のアクリル酸エステルモノマー（a）を主成分とするモノマー100重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー（a）と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）1～20重量部、光重合開始剤（c）0.01～5重量部及びポリリン酸アンモニウム（d）5～100重量部からなる光重合性モノマー組成物を光重合して得られ、100%伸長で20分後の応力緩和率が50%以上であることを特徴とする粘着テープ。

【請求項2】 アルキル基の炭素数が2～18のアクリル酸エステルモノマー（a）を主成分とするモノマー100重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー（a）と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）1～20重量部、光重合開始剤（c）0.01～5重量部及びポリリン酸アンモニウム（d）5～100重量部及び赤リン（e）2～30重量部からなる光重合性モノマー組成物を光重合して得られ、100%伸長で20分後の応力緩和率が50%以上であることを特徴とする粘着テープ。

【請求項3】 アルキル基の炭素数が2～18のアクリル酸エステルモノマー（a）を主成分とするモノマー100重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー（a）と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）1～20重量部、光重合開始剤（c）0.01～5重量部並びにポリリン酸アンモニウムと下記構造式（I）で表される窒素含有化合物と金属酸化物の3成分からなる混合物（d）3～70重量部からなる光重合性モノマー組成物を光重合して得られ、100%伸長で20分後の応力緩和率が50%以上であることを特徴とする粘着テープ。

## 【化1】



（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は、それぞれ水素又は炭素数1～16のヒドロキシアリル基、ジヒドロキシアリル基、ヒドロキシアリール基、ジヒドロキシアリール基を表す。）

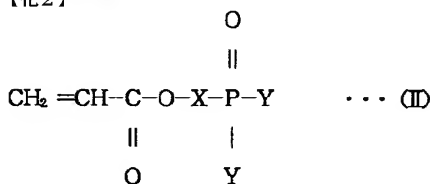
【請求項4】 アルキル基の炭素数が2～18のアクリル酸エステルモノマー（a）を主成分とするモノマー100重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー（a）と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有す

るアクリル系モノマー（b）1～20重量部、光重合開始剤（c）0.01～5重量部、リン及び／又はリン化合物（d）5～70重量部及び熱膨張性黒鉛（e）2～30重量部からなる光重合性モノマー組成物を光重合して得られ、100%伸長で20分後の応力緩和率が50%以上であることを特徴とする粘着テープ。

【請求項5】 アルキル基の炭素数が2～18のアクリル酸エステルモノマー（a）を主成分とするモノマー100重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー（a）と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）1～20重量部、光重合開始剤（c）0.01～5重量部及びハロゲン系難燃剤（d）5～50重量部からなる光重合性モノマー組成物を光重合して得られ、100%伸長で20分後の応力緩和率が50%以上であることを特徴とする粘着テープ。

【請求項6】 アルキル基の炭素数が2～18のアクリル酸エステルモノマー（a）を主成分とするモノマー100重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー（a）と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）1～20重量部、光重合開始剤（c）0.01～5重量部及びハロゲン系難燃剤（d）5～50重量部及び三酸化アンチモン（e）2～25重量部からなる光重合性モノマー組成物を光重合して得られ、100%伸長で20分後の応力緩和率が50%以上であることを特徴とする粘着テープ。

【請求項7】 請求項1～請求項6記載のアクリル酸エステルモノマー（a）と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）が下記構造式（II）で表されるアクリル系モノマーであることを特徴とする粘着テープ。



（式中、Xは、炭素数1～12のアルキレン基、オキシアルキレン基、炭素数6～18のアリレン基、オキシアリレン基、Yは、炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、アリーロキシ基またはヒドロキシル基、ヒドロキシアリール基を表す。）

【請求項8】 請求項1～請求項7記載の粘着テープの少なくとも一方の面に前記粘着テープとは異なる粘着剤層が形成されてなることを特徴とする粘着テープ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粘着テープに関し、更に詳しくは、優れた接着強度を有し、構造体等の接合作業を簡便に行うことができる難燃性の粘着テープに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、OA機器、家庭電化製品、精密機器、住宅建材等の製品の難燃化のレベルが益々高くなってきており、これらの製品に使用される部材も高い難燃化が必要となってきている。就中、部材の接合や仮固定、難燃被覆シート等の用途に、耐久接着性に優れたアクリル系粘着剤が多用されているが、このアクリル系粘着剤の難燃化の必要性が強く求められている。

【0003】上記アクリル系粘着剤の難燃化の試みとして、例えば、特開平1-268780号公報に、難燃性粘着テープの粘着剤として、アクリル系ポリマーに、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤、又はリン系難燃剤をシリコン系樹脂と共に混合する方法が開示されている。しかし、アクリル系ポリマー自体に難燃性はなく、可燃性であるので、該アクリル系ポリマーに高い難燃性を付与するために、上記ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤、又はリン系難燃剤のみを混合するとするならば、アクリル系ポリマー100重量部にに対し、200重量部といった多量の難燃剤を混合しなければならなくなり、このような難燃性アクリル系ポリマー組成物を用いた粘着剤は、その接着力を著しく低下させる。

【0004】特開平1-268780号公報に開示された粘着剤では、上記ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤、又はリン系難燃剤の混合量を低減することを意図し、シリコン系樹脂を添加することを提案しているが、シリコン系樹脂はそもそも接着性が低く、これを添加することによる接着性の向上も大きくなく、難燃化も接着性も中位に留まるものであって、上記高い難燃化の要求に応える得るものとはなっていない。

【0005】本発明者らは、アクリル系ポリマー自体の難燃性を高めるために、リン元素を含有するアクリル系モノマーを共重合して、アクリル系ポリマー中にリン元素を導入することが極めて有効であることを知見した。又、アクリル系モノマー中に数%のジアクリレート化合物が交雑しているので、一般にアクリル系粘着剤を作製する場合に用いられる溶液重合法では、重合過程で反応液のゲル化等のトラブルがある。そこで、このようなトラブルのない重合法として、光重合法が検討された。

【0006】アクリル系ポリマー中に、リン元素を含有するアクリル系モノマーを共重合して導入する技術は、先に、本発明者らが開発した特願平5-313428号公報がある。特願平5-313428号公報に記載されている粘着剤組成物は、アルカリ水溶性であり、このようなアルカリ水溶性粘着剤組成物は、主に切手やラベルに用いられるものである。しかし、OA機器、家庭電化製品、精密機器等に用いられる粘着テープは、これらの

機器に組み込まれている基盤が、アルカリ水溶液洗浄が行われ、又、住宅建材は、コンクリートモルタル等から溶出するアルカリ水溶液に曝されるおそれがあるので、逆に粘着剤には耐アルカリ性が要求される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は叙上の事実を鑑みなされたものであって、その目的とするところは、高い接着強度と難燃性を共に発現させ、アルカリに浸食されない耐久性を有する粘着テープを提供することにある。

【0008】本発明者らは上記問題を解決するために鋭意検討した結果、粘着テープを構成するアクリル系重合体の共重合モノマー成分として、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマーを用いることにより、アクリル系重合体組成物の有する優れた接着強度を低下させることなく、長期に安定した難燃性を発現させ、更に、特定の微粒状難燃剤を配合した特定の光重合性モノマー組成物を光硬化させることにより、高い接着強度と難燃性を共に発現させ、アルカリに浸食されない耐久性を有する粘着テープを得ることを知見し、本発明を完成するに至ったのである。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、アルキル基の炭素数が2〜18のアクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー(a)と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー(b)1〜20重量部、光重合開始剤(c)0.01〜5重量部及びポリリン酸アンモニウム(d)5〜100重量部からなる光重合性モノマー組成物を光重合して得られ、100%伸長で20分後の応力緩和率が50%以上であることを特徴とする粘着テープをその要旨とするものである。

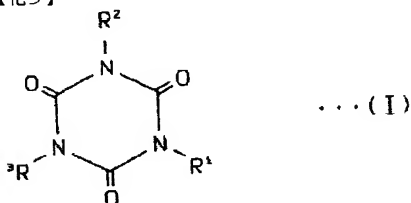
【0010】請求項2記載の発明は、アルキル基の炭素数が2〜18のアクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー(a)と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー(b)1〜20重量部、光重合開始剤(c)0.01〜5重量部、ポリリン酸アンモニウム(d)5〜100重量部及び赤リン(e)2〜30重量部からなる光重合性モノマー組成物を光重合して得られ、100%伸長で20分後の応力緩和率が50%以上であることを特徴とする粘着テープをその要旨とするものである。

【0011】請求項3記載の発明は、アルキル基の炭素数が2〜18のアクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー(a)と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー(b)1〜20重量部、光重合開始剤(c)0.01〜5重量部並

びにポリリン酸アンモニウムと下記構造式(I)で表される窒素含有化合物と金属酸化物の3成分からなる混合物(d)3~70重量部からなる光重合性モノマー組成物を光重合して得られ、100%伸長で20分後の応力緩和率が50%以上であることを特徴とする粘着テープをその要旨とするものである。

【0012】

【化3】



【0013】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、それぞれ水素又は炭素数1~16のヒドロキシアルキル基、ジヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアリール基、ジヒドロキシアリール基を表す。)

【0014】請求項4記載の発明は、アルキル基の炭素数が2~18のアクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー(a)と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー(b)1~20重量部、光重合開始剤(c)0.01~5重量部、リン及び/又はリン化合物(d)5~70重量部及び熱膨張性黒鉛(e)2~30重量部からなる光重合性モノマー組成物を光重合して得られ、100%伸長で20分後の応力緩和率が50%以上であることを特徴とする粘着テープをその要旨とするものである。

【0015】請求項5記載の発明は、アルキル基の炭素数が2~18のアクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー(a)と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー(b)1~20重量部、光重合開始剤(c)0.01~5重量部及びハロゲン系難燃剤(d)5~50重量部からなる光重合性モノマー組成物を光重合して得られ、100%伸長で20分後の応力緩和率が50%以上であることを特徴とする粘着テープをその要旨とするものである。

【0016】又、請求項6記載の発明は、アルキル基の炭素数が2~18のアクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対して、上記アクリル酸エステルモノマー(a)と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー(b)1~20重量部、光重合開始剤(c)0.01~5重量部及びハロゲン系難燃剤(d)5~50重量部及び三酸化アンチモン(e)2~25重量部からなる光重

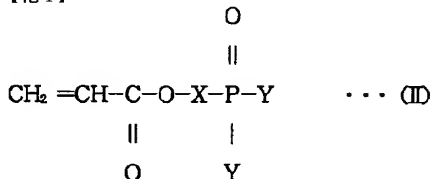
合性モノマー組成物を光重合して得られ、100%伸長で20分後の応力緩和率が50%以上であることを特徴とする粘着テープをその要旨とするものである。

【0017】上記アクリル酸エステルモノマー(a)としては、炭素数2~18のアルキル基を有するアクリル酸エステル、好ましくは炭素数4~12のアルキル基を有するアクリル酸エステルが挙げられ、具体的には、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、ラウリルアクリレート等を挙げることができる。これらは、単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。得られる粘着テープの硬さを調整するために、アクリル酸エステルモノマー(a)と共重合可能なアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有モノマー又はその無水物、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリン、アクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等の窒素含有モノマー；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート等の水酸基含有モノマー等を添加してもよい。これらの極性基を有するモノマーの含有量は、上記アクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部中、最大で30重量部、好ましくは20重量部以下の範囲で含有される。上記極性基を有するモノマーの含有量が30重量部を超えると、得られる粘着テープが硬くなり過ぎて粘着性が低下する。

【0018】又、上記アクリル酸エステルモノマー(a)と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー(b)は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)と共重合可能であり、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマーであれば特に限定されるものではないが、例えば、下記構造式(II)で表される化合物が好適に用いられる。

【0019】

【化4】



【0020】(式中、Xは、炭素数1~12のアルキレン基、オキシアルキレン基、炭素数6~18のアリレン基、オキシアリレン基、Yは、炭素数1~8のアル

キル基、アルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、アリーロキシ基またはヒドロキシル基、ヒドロキシアリール基を表す。)

【0021】上記アクリル系モノマー(b)の具体例として、アクリロイロキシホスフェート、アクリロイロキシ(ジメチル)ホスフェート、アクリロイロキシ(ジエチル)ホスフェート、アクリロイロキシ(ジフェニル)ホスフェート、アクリロイロキシメチルホスフェート、アクリロイロキシメチル(ジメチル)ホスフェート、アクリロイロキシエチルホスフェート、アクリロイロキシエチル(ジメチル)ホスフェート、アクリロイロキシエチル(ジエチル)ホスフェート、アクリロイロキシヘキシルホスフェート、アクリロイロキシオクチルホスフェート、アクリロイロキシフェニルホスフェート等が挙げられる。

【0022】上記アクリル系モノマー(b)の含有量は、上記アクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは2～10重量部である。上記アクリル系モノマー(b)の含有量が1重量部未満の場合、得られるアクリル系共重合体の難燃性が必要性能を満たさず、又、20重量部を超えると、得られる粘着テープが硬くなり過ぎて粘着性が低下する。

【0023】上記光重合開始剤(c)としては、特に限定されるものではないが、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン(チバガイギー社製、商品名「イルガキュア2959」)等のケトン系;  $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\alpha$ -セトフェノン(チバガイギー社製、商品名「ダロキュア1173」)、メトキシセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(チバガイギー社製、商品名「イルガキュア651」)、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン(チバガイギー社製、商品名「イルガキュア184」)等のアセトフェノン系; ベンジルジメチルケタール等のケタール系; その他、ハロゲン化ケトン、アシルホスフィノキシド、アシルホスフォナート等を挙げることができる。

【0024】上記光重合開始剤(c)の含有量は、上記アクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対し、0.01～5重量部、好ましくは0.05～3重量部である。光重合開始剤(c)の含有量が、0.01重量部未満の場合、重合反応が進行しにくいため、十分な転化率が得られず、モノマー臭のきつい粘着テープしか得られない。又、5重量部を超える場合、ラジカル発生量が多くなり過ぎ、低分子量の共重合体しか得られず、得られる粘着テープの必要な凝集力が得られないおそれがある。

【0025】上記各成分からなる光重合性モノマー組成

物から得られるアクリル系共重合体に、高い凝集力を必要とする場合、必要に応じてアクリル系共重合体は架橋される。上記架橋方法は、特に限定されるものではないが、架橋性モノマーを用いる場合、架橋性モノマーとして、例えば、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、その他エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等が挙げられる。これらの架橋性モノマーの含有量は、上記アクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対し、好ましくは0.01～1重量部、より好ましくは0.02～0.8重量部である。上記架橋性モノマーの含有量が0.01重量部未満では、架橋効果が十分でなく、必要な凝集力が得られにくい。又、1重量部を超えると架橋密度が高くなり、感圧接着性が低下する。

【0026】請求項1～3記載の発明において用いられるポリリン酸アンモニウムとしては、リン酸の重合度が200～1000であるものが好ましく、又、上記ポリリン酸アンモニウムは、その表面がメラミン/ホルムアルデヒド樹脂等が被覆された易流動性、水難溶性の粉末状で用いられることが好ましい。

【0027】請求項1～2記載の発明において上記ポリリン酸アンモニウムの含有量は、上記アクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対し、5～100重量部、好ましくは10～70重量部、更に好ましくは15～60重量部で含有される。

【0028】上記ポリリン酸アンモニウムの含有量が5重量部未満では、添加した難燃効果が十分に現出せず、又、100重量部を超えると、得られる粘着テープの接着強度が低下する。

【0029】請求項2記載の発明の光重合性モノマー組成物は、請求項1記載の発明において用いられる光重合性モノマー組成物に、更に、赤リンが含有されたものである。上記赤リンは、特に限定されるものではなく、市販されている如何なる性状のものであってもよいが、耐湿性、取扱上の安全性(衝撃等による自然発火)を考慮すれば、赤リン粒子の表面を樹脂でコーティングしたものをを用いるのが好ましい。

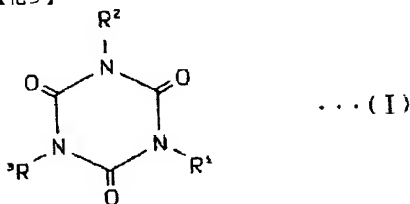
【0030】上記赤リンの含有量は、上記アクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対し、2～30重量部で含有される。上記赤リンの含有量が2重量部未満では、添加した難燃効果が十分に現出せず、又、30重量部を超えると、得られる粘着

テープの接着強度が低下する。

【0031】請求項3記載の発明の光重合性モノマー組成物は、請求項1記載の発明において用いられる光重合性モノマー組成物のポリリン酸アンモニウムに替えて、ポリリン酸アンモニウム、下記構造式(Ⅰ)で示される窒素含有化合物及び金属酸化物の3成分からなる混合物が用いられる。

【0032】

【化5】



【0033】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は、それぞれ水素又は炭素数1～16のヒドロキシアルキル基、ジヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアリール基、ジヒドロキシアリール基を表す。)

【0034】上記ポリリン酸アンモニウム、窒素含有化合物及び金属酸化物の3成分からなる混合物は、これら含有する有機性物質が高温に加熱された時、炭化層が形成され、これが膨張して火源を遮断することによって延焼を防止する機能を有するものである。

【0035】上記構造式(Ⅰ)で示される窒素含有化合物としては、具体的に、イソシアヌール酸、モノ(ヒドロキシメチル)イソシアヌレート、ビス(ヒドロキシメチル)イソシアヌレート、トリス(ヒドロキシメチル)イソシアヌレート、モノ(ジヒドロキシメチル)イソシアヌレート、ビス(ジヒドロキシメチル)イソシアヌレート、トリス(ジヒドロキシメチル)イソシアヌレート、モノ(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(1, 2-ジヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(2, 3-ジヒドロキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(4-ヒドロキシブチル)イソシアヌレート、トリス(3, 4-ジヒドロキシブチル)イソシアヌレート、トリス(8-ヒドロキシオクタル)イソシアヌレート、トリス(4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、トリス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、トリス(2, 3-ジヒドロキシフェニル)イソシアヌレート等が挙げられる。これらは単独又は2種以上が併用されてもよい。上記構造式(Ⅰ)で示される窒素含有化合物の中で、特にトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートを含む3成分からなる

混合物は、難燃効果が高いので好適に用いられる。

【0036】上記金属酸化物は、複数の酸化状態をとり得るものであれば特に限定されるものではないが、例えば、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化亜鉛等が挙げられる。これらは単独又は2種以上が併用されてもよい。上記金属酸化物の中で、特に酸化チタンを含む3成分からなる混合物は、難燃効果が高いので好適に用いられる。

10 【0037】上記ポリリン酸アンモニウム、窒素含有化合物及び金属酸化物の3成分からなる混合物の各成分の含有比率は、ポリリン酸アンモニウム40～94、9重量%、窒素含有化合物40～5重量%及び金属酸化物20～0、1重量%であることが好ましい。

【0038】上記ポリリン酸アンモニウム、窒素含有化合物及び金属酸化物の3成分からなる混合物の含有量は、上記アクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対し、3～70重量部、好ましくは10～50重量部、更に好ましくは20～40重量部である。上記ポリリン酸アンモニウム、窒素含有化合物及び金属酸化物の3成分からなる混合物の含有量が3重量部未満では、添加した難燃効果が十分に現出せず、又、70重量部を超えると、得られる粘着テープの接着強度が低下する。

【0039】請求項4記載の発明の光重合性モノマー組成物は、請求項1記載の発明において用いられる光重合性モノマー組成物のポリリン酸アンモニウムに替えて、リン及び/又はリン化合物及び熱膨張性黒鉛が用いられる。

30 【0040】上記リン化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル類、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム等のリン酸金属塩類又はこれらの金属塩水和物、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、メラミン変性ポリリン酸アンモニウム、エチレンジアミンのリン酸塩、ジエチレントリアミンのリン酸塩等のリン酸とアンモニウム又はアミン類との塩又はこれらの縮合物、グアニジンのリン酸塩、ホスフィン類、ホスフィンオキシド類、ホスチルホスホン、フェニルホスホン等のホスホン類等が挙げられる。これらは単独又は2種以上が併用されてもよい。上記リン及び/又はリン化合物の中で、特にポリリン酸アンモニウムは取扱が容易であり、且つ、優れた難燃性が付与されるので好適に用いられる。

50 【0041】上記リン及び/又はリン化合物の含有量は、上記アクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部に対し、5～70重量部、好ましくは10～60重量部、更に好ましくは20～50

## 11

重量部である。上記リン及び／又はリン化合物の含有量が5重量部未満では、添加した難燃効果が十分に現出せず、又、70重量部を超えると、得られる粘着テープの接着強度が低下する。

【0042】上記熱膨張性黒鉛は、天然産の鱗片状グラファイト、熱分解グラファイト、キッシュグラファイト等のグラファイト粉末を、濃硫酸、硝酸、セレン酸等の無機酸と濃硝酸、過塩素酸、過硫酸塩、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過酸化水素等の強酸化剤で処理してグラファイト層間化合物を生成させたもので、グラファイトの炭素の層状構造を維持したままの結晶化合物である。上記熱膨張性黒鉛は、上記例示物質を原料とするものに限定されるものではなく、上記の結晶化合物であれば入手できるいずれの熱膨張性黒鉛も使用することができる。

【0043】上記熱膨張性黒鉛は、更に、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等の脂肪族低級アミン、カリウム、ナトリウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム等のアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物の水酸化物、酸化物、炭酸塩、重炭酸塩もしくは有機酸塩等の弱酸の塩で中和処理して使用することがより好ましい。

【0044】上記熱膨張性黒鉛は、これらを含有する有機性物質が高温に加熱された時、炭化層が形成され、これが膨張して火源を遮断することによって延焼を防止する機能を有するものである。上記熱膨張性黒鉛は、800℃以上に急激（30秒以内）に加熱された時の上記熱膨張性黒鉛の体積膨張率は、上記防火機能から100倍以上であるものを用いることが好ましい。上記熱膨張性黒鉛の体積膨張率は、内容積100mlの白金製の増埧に熱膨張性黒鉛1mlを入れ、予め800℃以上に加熱された電気炉に投入し、30秒経過後、増埧を取り出し、室温にまで冷却して、加熱により膨張した熱膨張性黒鉛が上記増埧の全容積を完全に満たすものであることを確認して、100倍以上であることが判別した。

【0045】上記熱膨張性黒鉛の粒度は、小さくなると上記体積膨張率が小さくなり、難燃性が低下し、逆に、大きくなり過ぎると上記光重合性モノマー組成物への分散性が低下し、得られる粘着テープの強度を低下させるので、好ましくは50〜200メッシュである。

【0046】上記熱膨張性黒鉛の含有量は、上記アクリル酸エステルモノマー（a）を主成分とするモノマー100重量部に対し、2〜30重量部、好ましくは3〜20重量部、更に好ましくは1〜15重量部である。上記熱膨張性黒鉛の含有量が2重量部未満では、添加した難燃効果が十分に現出せず、又、30重量部を超えると、得られる粘着テープの接着強度が低下する。

【0047】請求項5記載の発明の光重合性モノマー組成物は、請求項1記載の発明において用いられる光重合

## 12

性モノマー組成物のポリリン酸アンモニウムに替えて、ハロゲン系難燃剤が用いられる。

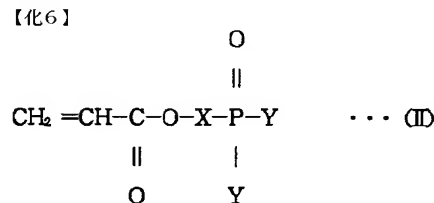
【0048】上記ハロゲン系難燃剤は、合成樹脂もしくはエラストマーに用いられるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、ハロゲン化芳香族系難燃剤、ハロゲン化脂肪族系難燃剤、ハロゲン化脂環族系難燃剤等が挙げられ、就中、ブロム元素含有率が40重量%以上であるハロゲン系難燃剤が好ましい。上記ブロム元素含有率が40重量%以上であるハロゲン系難燃剤としては、例えば、デカブロモジフェニールオキシサイド、ヘキサブロモベンゼン、トリス（2，3-ジブロモプロピル）イソシアヌレート、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジブロモフェニル）プロパン等が挙げられる。

【0049】上記ハロゲン系難燃剤の含有量は、上記アクリル酸エステルモノマー（a）を主成分とするモノマー100重量部に対し、5〜50重量部、好ましくは10〜40重量部、更に好ましくは15〜30重量部である。上記ハロゲン系難燃剤の含有量が5重量部未満では、添加した難燃効果が十分に現出せず、又、50重量部を超えると、得られる粘着テープの接着強度が低下する。

【0050】請求項6記載の発明の光重合性モノマー組成物は、請求項5記載の発明において用いられる光重合性モノマー組成物に、更に、三酸化アンチモンを含有させたものである。上記三酸化アンチモンの含有量は、上記アクリル酸エステルモノマー（a）を主成分とするモノマー100重量部に対し、2〜25重量部で含有される。上記三酸化アンチモンの含有量が2重量部未満では、添加した難燃効果が十分に現出せず、又、25重量部を超えると、得られる粘着テープの接着強度が低下する。

【0051】請求項7記載の発明は、請求項1〜請求項6記載のアクリル酸エステルモノマー（a）と共重合可能で、且つ、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）が下記構造式（II）で表されるアクリル系モノマーであることを特徴とする粘着テープをその要旨とするものである。

【0052】



【0053】（式中、Xは、炭素数1〜12のアルキレン基、オキシアルキレン基、炭素数6〜18のアリレー

ン基、オキシアリレン基、Yは、炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、アリロキシ基、ヒドロキシル基又はヒドロキシアリール基を表す。)

【0054】請求項8記載の発明は、請求項1～7記載の粘着テープの少なくとも一方の面に前記粘着テープとは異なる粘着剤層を形成されてなることを特徴とする粘着テープをその要旨とするものである。上記粘着テープは、請求項1～7記載の自粘性の粘着テープの片面又は両面に、更に粘着剤層を積層することにより作成することができる。新たに積層される粘着剤層を構成する粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、シリコン系等の粘着剤を使用することができ、それらの粘着剤は溶剤型、水分散型、ホットメルト型のいずれのタイプであってもかまわない。表面に光重合性組成物を塗布して光照射を行うことにより積層してもよい(以下、光重合型という)。用いる粘着剤が、ホットメルト型又は光重合型の場合、基材となる上記難燃性粘着テープもしくはシート上に直接塗工し、積層することができる。用いる粘着剤が、溶剤型または水分散型の場合には、離型処理を施したフィルム上に該粘着剤を塗工し、乾燥して粘着剤層を形成し、その後、基材となる上記粘着テープ上に、該粘着剤層を転写積層する方法が用いられる。基材となる上記粘着テープ上に直接、溶剤型または水分散型の粘着\*

(初期最大応力) - (20分後の残留応力)

$$(\text{応力緩和率}) = \frac{\text{---}}{\text{(初期最大応力)}} \times 100 (\%)$$

【0059】上記粘着テープの応力緩和特性は、高接着強度発現の重要な機能である。即ち、粘着テープを被着体に接合した際、上記粘着テープの有する応力緩和特性が、被着体から粘着テープを引き剥がす時の応力を緩和するため、接合体全体としての接着強度が高くなる。粘着テープの応力緩和性が小さいと、被着体と粘着テープ間に引き剥がす時の応力が集中し、両者の接着強度は低くなる。

【0060】請求項1～8記載の本発明の粘着テープは、上記の如く難燃性を付与したアクリル系共重合体に、難燃化機能を有する微粒体を含有させることによって、上記性能を具有するものであるが、更に必要とあらば、上記光重合性モノマー組成物に、平均粒子径1～150μmの微粒子又は中空微粒子を含有させてもよい。

【0061】上記平均粒子径1～150μmの微粒子又は中空微粒子としては、例えば、ガラスパール、シラスパール、フライアッシュパール等の無機中空微粒子、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、フェノール樹脂等からなる有機中空微粒子、ガラスビーズ、シリカビーズ、合成雲母等の無機微粒子、ポリエチルアクリレート、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の※50

\* 剤を塗工すると、溶剤や水分が上記粘着テープ中に拡散し、それを乾燥するために長時間を要する場合がある。

【0055】上記粘着剤の組成及び配合は、被着体に応じて変更するべきである。例えば、被着体がポリエチレンや、ポリプロピレンのようなポリオレフィン系の場合には、粘着付与樹脂を20～35重量%配合したアクリル系粘着剤又は天然ゴム系粘着剤を用いることが好ましい。被着体が軟質塩化ビニル樹脂の場合には、極性成分として、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリン等を含育し、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基を含有しないアクリル系粘着剤組成物を使用すると、耐熱性に優れた粘着テープを得ることができる。

【0056】請求項1～8記載の発明の粘着テープの100%伸張で20分後の応力緩和率は、50%以上、好ましくは60%以上である。上記応力緩和率は、以下に示す測定方法によって得られたものである。

【0057】〔応力緩和率の測定方法〕引張試験機を用いて、幅20mmの試験片を上下のチャック間距離を40mmとして固定し、100%伸張した状態で20分放置し、20分後の残留応力を測定し、次式によって算出される。

【0058】

〔数1〕

(初期最大応力) - (20分後の残留応力)

※有機微粒子等が挙げられる。上記微粒子又は中空微粒子の平均粒子径が1～150μmの範囲を外れると、いずれも高い応力緩和特性が得られない。

【0062】上記平均粒子径1～150μmの微粒子又は中空微粒子の含有量は、上記アクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部及び分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー1～20重量部の合計量に対し、0.5～175重量部である。比重の小さい中空微粒子の含有量は、好ましくは10～60重量部であり、比重が2以上である重い無機微粒子では、好ましくは70～150重量部である。上記平均粒子径1～150μmの微粒子又は中空微粒子の含有量は、又、上記アクリル酸エステルモノマー(a)を主成分とするモノマー100重量部及び分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー1～20重量部の合計体積に対し、体積分率で、10～50体積%の範囲にあるように含有させることが好ましい。上記平均粒子径1～150μmの微粒子又は中空微粒子の含有量が、体積分率で、10～50体積%の範囲を外れると、いずれも高い応力緩和特性が得られない。

【0063】請求項1～8記載の発明の各光重合性モノマー組成物は、必要に応じて粘着付与樹脂(TF)を配

合することもできる。好適なTfとしては、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、C5及びC9系石油樹脂、クマロン樹脂等、及びこれらの水添物などが挙げられ、これらは単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。ただし、上記0℃以上のT<sub>g</sub>を有するモノマー及び／又は上記Tfを光重合性モノマー組成物に配合して重合する場合、重合速度が低下したり、分子量が低下したりする場合があるので、このような場合には、連鎖移動剤や上記分子内にリン元素を有する化合物(c)の配合量を適宜調整することが好ましい。

【0064】上記連鎖移動剤は、共重合体の分子量を調節するために用いられ、例えば、n-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)の混合物100重量部に対し、0.01~0.1重量部の範囲で用いられる。

【0065】請求項1~8記載の発明の粘着テープの厚さは、用途に応じて各々設定されるが、一般に50μm~5mmの範囲で製造される。上記粘着テープの厚さが100μm以下の場合には、上記光重合性モノマー組成物の粘度が1000cps、チクソトロピー指数(TI)が1.5程度でも塗工することができるが、厚さが100μmを超える粘着テープを製造する場合、上記光重合性モノマー組成物の粘度を、上記濃度より高濃度にする必要がある。上記光重合性モノマー組成物を高粘度にする手段としては、例えば、アクリルゴム、ニトリルゴム、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)等のエラストマー、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン(PS)等の熱可塑性樹脂等を溶解してもよいし、平均粒子径が5μm以下のシリカ粒子、アルミナ粒子等を添加混合してもよい。上記無機粒子を添加する場合、表面が疎水化処理されている粒子を用いる方が、より早く一次粒子まで分散させることができる。

【0066】高粘度にする他の手段として、上記のような添加物を加えず、上記光重合性モノマー組成物の一部を予め部分重合する方法がある。この部分重合は、光重合開始剤を添加する前に行い、マイクロゲル生成を防ぐべきである。部分的にゲルが生成した場合、塗工時に、スジ等の発生の原因となる。部分重合されるモノマー量は、全モノマーの1.5~60重量%にすべきである。部分重合されるモノマー量が1.5重量%未満の場合、増粘効果を得にくく、60重量%を超える場合、部分重合された上記光重合性モノマー組成物の粘度が高くなり過ぎて塗工が難しくなる。

【0067】光重合性モノマー組成物を高粘度にする手段としては、アクリルゴム、ニトリルゴム、スチレン-イソプレン-スチレンブロック(SIS)等のジブロック

ク又はトリブロックゴム等のエラストマー；ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン(PS)等の熱可塑性プラスチック等を溶解してもよいし、平均粒子径が5μm以下のシリカ粒子、アルミナ粒子等を上記光重合性モノマー組成物に混合してもよい。上記添加物のうち無機物を添加する場合、より早く一次粒子まで分散することができるという点から、表面が疎水化処理を施されている粒子を用いることが好ましい。高粘度にするための他の方法として、上記のような添加物を加えず、上記光重合性モノマー組成物の一部を予め部分重合する方法がある。この部分重合は、分子内にリン元素を有する化合物(c)を添加する以前に行い、マイクロゲル生成を防ぐべきである。部分的にマイクロゲルが生成した場合には、塗工時に、スジ等の発生の原因となる。部分重合されるモノマーは、全モノマーの1.5重量%~60重量%にすべきである。部分重合されるモノマーが1.5重量%未満の場合、増粘効果を得ることができず、60重量%を超える場合、得られる光重合性モノマー組成物の粘度が高くなり過ぎて塗工できなくなる。

【0068】上記光重合性モノマー組成物を活性光線を照射するには、以下に示す条件を用いて行われる。

【0069】光照射には、光波長400nm以下に発光分布を有するランプ類が用いられる。このようなランプ類としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウエーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が挙げられる。この中でも、ケミカルランプは、開始剤の活性波長領域の光を効率よく発光し、開始剤以外の組成物はこの波長領域の光をあまり吸収しないため、光重合性モノマー組成物の内部まで光が透過し、高厚膜のシートを製造するのに好ましい。上記ランプの光照射強度は、得られるポリマーの重合度を左右する因子であり、目的製品の性能毎に適宜制御される。例えば、通常用いられるアセトフェノン基を有する開裂型の開始剤を配合した場合には、その開始剤の光分解に有効な波長領域(開始剤によって異なるが、通常、365nm~420nmの光が用いられる)の光が照射され、その光照射強度は、0.1~100mW/cm<sup>2</sup>の範囲であることが好ましい。

【0070】本発明における光重合は、空気中の酸素および光重合性モノマー組成物に溶解している酸素によって反応が阻害される。このため、光照射は、酸素の阻害されないような手法を用いて実施されなければならない。このような手法としては、表面を離型処理したポリエチレンテレフタレート(PET)やテフロン等のフィルムで、塗工された光重合性モノマー組成物を覆い、このフィルムを介して該光重合性モノマー組成物へ光を照射する方法がある。或いは、窒素ガス、炭酸ガス等のような不活性なガスで酸素を置換したイナートゾーンの中で光透過性の窓を介して外部より光照射して反応させる

方法もある。イナートゾーンの中で反応させる方法において、該光重合性モノマー組成物の重合転化率が99.7%以上とするためには、この照射雰囲気中の酸素濃度は5000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは300ppm以下である。

【0071】急速に光重合反応が進行する場合には、重合熱により、塗工される離型処理フィルムや、カバー用離型処理フィルムが加熱伸縮され、得られる粘着テープにスジなどが発生する場合がある。このようなスジの発生は、光カットフィルターによりランプからの輻射熱を抑制したり、照射面の反対側の背面を冷却板と接触させることにより冷却することで防ぐことができる。

【0072】請求項1～7記載の発明の粘着テープは、叙上の如く構成されており、特に分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）がアクリル酸エステルモノマー（a）を主成分とするモノマーと共重合され、主材となるアクリル系共重合体を構成しているの、僅かな量の分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）の共重合によって高い難燃性が長期間安定して保持され、且つ、得られる塗膜は高い機械的強度と接着強度を保持するものである。

【0073】請求項1記載の発明の粘着テープは、上記分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）の共重合されたアクリル系共重合体に、ポリリン酸アンモニウムを前記する混合比率で添加することによって、又、請求項2記載の発明の粘着テープは、ポリリン酸アンモニウムと赤リンを前記する混合比率で添加することによって、又、請求項3記載の発明の粘着テープは、ポリリン酸アンモニウムと、前記する構造式（I）で表される窒素含有化合物及び金属酸化物の3成分からなる微粒子を前記する混合比率で添加することによって、更に又、請求項4記載の発明の粘着テープは、リン及び／又はリン化合物と熱膨張性黒鉛からなる微粒子を前記する混合比率で添加することによって、優れた応力緩和特性が付与され、T型剥離強度、剪断接着力等に見られるように高接着強度を発現する。上記応力緩和特性が向上する理由は必ずしも明確ではないが、特定組成の架橋されたアクリル系共重合体中に、上記特定の微粒子が介在し、弾性率が上がることによるものと推定される。又、上記各成分を前記する混合比率で添加することによって、加熱時に炭化層が膨張し火源を有効に遮断することによって、上記のような高い難燃性を示し得るものと考えられる。

【0074】請求項5記載の発明の粘着テープは、上記分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）の共重合されたアクリル系共重合体に、ハロゲン系難燃剤リン化合物を前記する比率で含有するものであるが、含有するハロゲン系難燃剤の量は、通常難燃剤として用いられる量より少なくとも、光重合性モノマー組成物各成分の相乗効果により通常得られる難燃効果と同等以上の

難燃性が得られ、請求項1～4記載の発明の粘着テープと同様、優れた応力緩和特性が付与され、高接着強度を発現する。

【0075】請求項6記載の発明の粘着テープは、上記分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）の共重合されたアクリル系共重合体に、ハロゲン系難燃剤リン化合物及び三酸化アンチモンを前記する混合比率で添加するものであるが、添加するハロゲン系難燃剤及び三酸化アンチモンの量は、通常難燃剤として用いられる量より少なくとも、光重合性モノマー組成物各成分の相乗効果により通常得られる難燃効果と同等以上の難燃性が得られ、請求項1～5記載の発明の粘着テープと同様、優れた応力緩和特性が付与され、高接着強度を発現する。

【0076】請求項7記載の発明の粘着テープは、分子内にリン元素を有するアクリル系モノマー（b）が、前記構造式（I）で表されるものであるが、このような構造を採ることによって、該アクリル系モノマー（b）の僅かな量の共重合によって高い難燃性が長期間安定して保持され、且つ、得られる粘着テープは、優れた応力緩和特性が付与され、高い接着強度と難燃性の双方を兼ね備えたものとなる。又、請求項8記載の発明の粘着テープは、上記請求項1～7記載の発明の粘着テープを基材としているものであるので、いずれも高い難燃性と高い接着強度を示す。

【0077】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を用いて本発明を詳しく説明する。

【0078】（実施例1）冷却管、温度計及び攪拌器を備えたセパラブルフラスコに、ブチルアクリレート95重量部、アクリル酸5重量部、2-ジメチル-2-フェニルアセトフェノン（チバガイギー社製、商品名「イルガキュア651」）0.1重量部、平均粒子径20 $\mu$ m高密度ポリエチレン（三井石油化学社製、商品名「ミペロンXM-220」、密度0.95g/cm<sup>3</sup>）20重量部、ポリリン酸アンモニウム（ヘキスト社製、以下、APPと略称する）20重量部及び赤リン（燐化学工業社製、商品名「ノーバレッド120」）5重量部を投入し、均一に分散するまで攪拌混合した後、窒素ガスでバージすることにより上記組成物中の溶存酸素を除去した。そしてこの組成物に、ブラックライトランプを用いて紫外線を照射したところ、組成物の温度が上昇すると同時に粘度が高くなった。組成物の温度が5℃上昇したところで、紫外線照射を止めた（この組成物を部分光重合増粘組成物という）。その結果得られた部分光重合増粘組成物の転化率は、3.7%、粘度は、2200cpsであった。

【0079】更にこの部分光重合増粘組成物にアクリロイロキシエチルホスフェート（共栄化学社製、商品名「ライトエステルPA」、以下、PAと略称する）5重

量部を配合し、離型処理した厚さ50 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に、重合終了時の厚さが1.0 $\pm$ 0.1mmとなるようにこの組成物を塗工し、更に同じPETフィルムを用いて、その離型処理面が塗工面に接するように塗工面をカバーした。

【0080】次いで、ケミカルランプを用いてこのカバーに用いたPETフィルム上の照射強度が2mW/cm<sup>2</sup>となるようにランプ高さを調整し、10分間照射して粘着テープを作製した。得られた粘着テープの残存モノマーは0.1%以下であった。又、応力緩和率は、60%

【0081】(実施例2)2-エチルヘキシルアクリレート100重量部、親水性シリカ(日本アエロジル社製、商品名「アエロジル200」)3重量部、APP60重量部をディゾルバー式攪拌機で4時間、1000rpmで攪拌混合し、粘稠な液状体を得た。これに更に、平均粒子径45 $\mu$ mのガラスバルーン(旭硝子社製、商品名「CELESTARZ-27」、嵩比重0.27)50重量部、イルガキュア1700(チバガイギー社製、商品名)0.3重量部及びPA10重量部を添加し、均一に分散するまで攪拌混合した後、実施例1と同様にして、窒素ガスでバージすることにより上記組成物中の溶存酸素を除去した。以下の工程は、実施例1と同様に処理し、厚さ1mmの粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は、70%であった。

【0082】(実施例3)2-エチルヘキシルアクリレート70重量部、イソオクチルアクリレート20重量部、親水性シリカ(前出)3重量部、APP60重量部及び赤リン5重量部をディゾルバー式攪拌機で4時間、1000rpmで攪拌混合し、粘稠な液状体を得た。これに更に、平均粒子径45 $\mu$ mのガラスバルーン(前出)50重量部、イルガキュア651(チバガイギー社製、商品名)0.1重量部、PA2重量部及びヘキサシジオールジアクリレート0.1重量部を添加し、均一に分散するまで攪拌混合した後、実施例1と同様にして、窒素ガスでバージすることにより上記組成物中の溶存酸素を除去した。以下の工程は、実施例1と同様に処理し、厚さ1mmの粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は、75%であった。

【0083】〔粘着剤の調製〕2-エチルヘキシルアクリレート90重量部、アクリル酸10重量部、 $n$ -ドデカンチオール0.05重量部を酢酸エチル80重量部と

共に、攪拌機、還流冷却管、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入口を備えた5つ口フラスコ中に仕込み、攪拌混合して均一モノマー組成物とした後、窒素ガスで30分間バージし、該モノマー組成物中及びフラスコ内の酸素を除去した。その後、攪拌しながら昇温し、70℃に保持した状態で、ベンゾイルパーオキサイド0.03重量部を酢酸エチル1重量部に溶解した溶液を滴下ロートから滴下し、この状態で10時間重合反応させ、アクリル系共重合体の酢酸エチル溶液を得た。上記アクリル系共重合体の酢酸エチル溶液に、トリメチロールプロパンのトリレンシイソシアネート付加物の酢酸エチル溶液(日本ポリウレタン工業社製、商品名「コロネートLS5E」)を、上記アクリル系共重合体100重量部に対し2.4重量部を添加し、均一に混合して粘着剤を調製した。

【0084】得られた粘着剤を、厚さ38 $\mu$ mの離型処理されたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に、乾燥後の厚さが50 $\mu$ mとなるように塗工して粘着剤層を形成した。その後、直ちに上記粘着テープの両面に上記粘着剤層をラミネートし、最後にPETフィルムを剥離して粘着剤層を積層した粘着テープを作製した。

【0085】(比較例1)APPと赤リンを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は75%であった。

【0086】(比較例2)APPの添加量を60重量部から2重量部に変更し、赤リンの添加量を5重量部から0.5重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は76%であった。

【0087】(比較例3)APPの添加量を60重量部から120重量部に変更したこと以外は、実施例2と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は66%であった。

【0088】(比較例4)PAの添加量を5重量部から25重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は40%であった。

【0089】

【表1】

		応力緩和率 (%)	T型剥離強度 (g/20mm)	剪断接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	燃 焼 性	
					酸素指数	燃焼性区分
実 施 例	1	60	8.0	13.5	29.2	○ 自己消火性
	2	70	7.5	12.8	31.5	○ 自己消火性
	3	65	11.8	15.1	28.7	○ 自己消火性
比 較 例	1	75	12.8	12.8	16.5	× 易燃性
	2	76	13.9	13.9	23.6	× 遅燃性
	3	66	6.6	6.6	32.1	○ 自己消火性
	4	40	9.5	9.5	30.2	○ 自己消火性

【0090】（実施例4）冷却管、温度計及び攪拌器を備えたセパラブルフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート95重量部、アクリル酸5重量部、2,2-ジメチル-2-フェニルアセトフェノン（前出）0.1重量部、平均粒子径20 $\mu$ m高密度ポリエチレン（前出）20重量部、APP10重量部、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアメレート（和光純薬工業社製、以下、THEICと略称する）5重量部及び二酸化チタン（石原産業社製、ルチル型）2重量部を投入し、均一に分散するまで攪拌混合した後、窒素ガスでバージすることにより上記組成物中の溶存酸素を除去した。そしてこの組成物に、ブラックライトランプを用いて紫外線を照射したところ、組成物の温度が上昇すると同時に粘度が高くなった。組成物の温度が5℃上昇したところで、紫外線照射を止めた。その結果得られた部分光重合増粘組成物の転化率は、3.7%、粘度は、2200cpsであ

った。  
【0091】更にこの部分光重合増粘組成物に、PA5重量部を配合し、離型処理した厚さ50 $\mu$ mのPETフィルム上に、重合終了時の厚さが1.0 $\pm$ 0.1mmとなるようにこの組成物を塗工し、更に同じPETフィルムを用いて、その離型処理面が塗工面に接するように塗工面をカバーした。

【0092】次いで、ケミカルランプを用いてこのカバーに用いたPETフィルム上の照射強度が2mW/cm<sup>2</sup>となるようにランプ高さを調整し、10分間照射して粘着テープを作製した。得られた粘着テープの残存モノマーは0.1%以下であった。又、応力緩和率は、65%であった。

【0093】（実施例5）2-エチルヘキシルアクリレート100重量部、親水性シリカ（前出）3重量部、APP5重量部、THEIC3重量部及び二酸化チタン1重量部をディゾルバー式攪拌機で4時間、1000rpmで攪拌混合し、粘稠な液状体を得た。これに更に、平均粒子径45 $\mu$ mのガラスパールン（前出）40重量部、イルガキュア1700（前出）0.3重量部及びP\*50

\*A10重量部を添加し、均一に分散するまで攪拌混合した後、実施例1と同様にして、窒素ガスでバージすることにより上記組成物中の溶存酸素を除去した。以下の工程は、実施例1と同様に処理し、厚さ1mmの粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は、68%であった。

【0094】（実施例6）2-エチルヘキシルアクリレート70重量部、イソオクチルアクリレート20重量部、親水性シリカ（前出）3重量部、APP40重量部、THEIC20重量部及び二酸化チタン5重量部をディゾルバー式攪拌機で4時間、1000rpmで攪拌混合し、粘稠な液状体を得た。これに更に、平均粒子径45 $\mu$ mのガラスパールン（前出）50重量部、イルガキュア651（前出）0.1重量部、PA2重量部及びヘキサシジオールジアクリレート0.1重量部を添加し、均一に分散するまで攪拌混合した後、実施例1と同様にして、窒素ガスでバージすることにより上記組成物中の溶存酸素を除去した。以下の工程は、実施例1と同様に処理し、厚さ1mmの粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は、55%であった。

【0095】実施例3で用いた粘着剤を、厚さ38 $\mu$ mの離型処理されたポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、乾燥後の厚さが50 $\mu$ mとなるように塗工して粘着剤層を形成した。その後、直ちに上記粘着テープの両面に上記粘着剤層をラミネートし、最後にPETフィルムを剥離して粘着剤層を積層した粘着テープを作製した。

【0096】（比較例5）APP、THEIC及び二酸化チタンの3成分系微粒子を添加しなかったこと以外は、実施例4と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は77%であった。

【0097】（比較例6）APPの添加量を40重量部から1重量部に変更し、THEICの添加量を20重量部から2重量部に変更し、二酸化チタンの添加量を5重量部から1重量部に変更したこと以外は、実施例6と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの

応力緩和率は70%であった。

【0098】(比較例7) A P P の添加量を5重量部から35重量部に変更し、T H E I C の添加量を3重量部から30重量部に変更し、二酸化チタンの添加量を1重量部から20重量部に変更したこと以外は、実施例5と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は60%であった。

\*

		応力緩和率 (%)	T型剝離強度 (g/20mm)	剪断接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	燃 焼 性	
					酸素指数	燃焼性区分
実 施 例	4	70	8.0	13.5	34.1	○ 自己消火性
	5	68	8.5	12.8	29.4	○ 自己消火性
	6	55	10.0	14.1	30.7	○ 自己消火性
比 較 例	5	75	9.2	14.8	16.6	× 易燃性
	6	70	12.0	12.9	19.5	× 易燃性
	7	55	5.0	6.6	36.3	○ 自己消火性
	8	40	5.5	9.5	34.5	○ 自己消火性

【0101】(実施例7) 冷却管、温度計及び攪拌器を備えたセパラブルフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート96重量部、アクリル酸4重量部、n-ドデカンチオール0.01重量部、2,2-ジメチル-2-フェニルアセトフェノン(前出)0.1重量部、平均粒子径20 $\mu$ m高密度ポリエチレン(前出)20重量部、A P P 35重量部及び熱膨張性黒鉛(日本化成社製、商品名「C A 60S」)15重量部を投入し、均一に分散するまで攪拌混合した後、窒素ガスでバージすることにより上記組成物中の溶存酸素を除去した。そしてこの組成物に、ブラックライトランプを用いて紫外線を照射したところ、組成物の温度が上昇すると同時に粘度が高くなった。組成物の温度が5℃上昇したところで、紫外線照射を止めた。その結果得られた部分光重合増粘組成物の転化率は、3.7%、粘度は、2200cpsであった。

【0102】更にこの部分光重合増粘組成物に、P A 5重量部を配合し、離型処理した厚さ50 $\mu$ mのP E Tフィルム上に、重合終了時の厚さが1.0 $\pm$ 0.1mmとなるようにこの組成物を塗工し、更に同じP E Tフィルムを用いて、その離型処理面が塗工面に接するように塗工面をカバーした。

【0103】次いで、ケミカルランプを用いてこのカバーに用いたP E Tフィルム上の照射強度が2mW/cm<sup>2</sup>となるようにランプ高さを調整し、10分間照射して粘着テープを作製した。得られた粘着テープの残存モノマーは0.1%以下であった。又、応力緩和率は、70%であった。

【0104】(実施例8) 2-エチルヘキシルアクリレ※50

\*【0099】(比較例8) P A の添加量を5重量部から25重量部に変更したこと以外は、実施例4と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は41%であった。

【0100】

【表2】

※-ト100重量部、親水性シリカ(前出)3重量部、A P P 10重量部及び熱膨張性黒鉛(前出)10重量部をディゾルバー式攪拌機で4時間、1000rpmで攪拌混合し、粘稠な液状体を得た。これに更に、平均粒子径45 $\mu$ mのガラスバルーン(前出)50重量部、イルガキュア1700(前出)0.3重量部及びP A 10重量部を添加し、均一に分散するまで攪拌混合した後、実施例1と同様にして、窒素ガスでバージすることにより上記組成物中の溶存酸素を除去した。以下の工程は、実施例1と同様に処理し、厚さ1mmの粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は、68%であった。

【0105】(実施例9) 2-エチルヘキシルアクリレート70重量部、ブチルアクリレート20重量部、アクリル酸10重量部、親水性シリカ(前出)3重量部、 $\alpha$ -ブチルスルホン酸(Aldrich社製)50重量部及び熱膨張性黒鉛(前出)10重量部をディゾルバー式攪拌機で4時間、1000rpmで攪拌混合し、粘稠な液状体を得た。これに更に、平均粒子径45 $\mu$ mのガラスバルーン(前出)50重量部、イルガキュア651(前出)0.1重量部、P A 2重量部及びヘキサジオールジアクリレート0.1重量部を添加し、均一に分散するまで攪拌混合した後、実施例1と同様にして、窒素ガスでバージすることにより上記組成物中の溶存酸素を除去した。以下の工程は、実施例1と同様に処理し、厚さ1mmの粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は、55%であった。

【0106】実施例3で用いた粘着剤を、厚さ38 $\mu$ mの離型処理されたポリエチレンテレフタレート(P E

T) フィルム上に、乾燥後の厚さが50 $\mu$ mとなるように塗工して粘着剤層を形成した。その後、直ちに上記粘着テープの両面に上記粘着剤層をラミネートし、最後にPETフィルムを剥離して粘着剤層を積層した粘着テープを作製した。

【0107】(比較例9) APPと熱膨張性黒鉛の2成分系微粒子を添加しなかったこと以外は、実施例7と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は75%であった。

【0108】(比較例10) モーブチルスルホン酸の添加量を50重量部から3重量部に変更し、熱膨張性黒鉛の添加量を10重量部から1重量部に変更したこと以外は、実施例9と同様にして粘着テープを作製した。得ら

\*れた粘着テープの応力緩和率は70%であった。

【0109】(比較例11) APPの添加量を10重量部から100重量部に変更し、熱膨張性黒鉛の添加量を10重量部から35重量部に変更したこと以外は、実施例8と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は55%であった。

【0110】(比較例12) PAの添加量を15重量部から25重量部に変更したこと以外は、実施例7と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は40%であった。

【0111】

【表3】

		応力緩和率 (%)	T型剥離強度 (g/20mm)	剪断接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	燃 焼 性	
					酸素指数	燃焼性区分
実 施 例	7	65	8.5	12.0	29.6	○ 自己消火性
	8	68	8.2	12.0	29.5	○ 自己消火性
	9	55	10.8	14.1	28.2	○ 自己消火性
比 較 例	9	77	8.2	10.8	16.0	× 易燃性
	10	70	10.0	11.5	20.2	× 遅燃性
	11	60	4.8	7.0	30.5	○ 自己消火性
	12	41	6.0	9.8	30.5	○ 自己消火性

【0112】(実施例10) 冷却管、温度計及び攪拌器を備えたセバブルフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート90重量部、N-ビニルピロリドン10重量部、2-ジメチル-2-フェニルアセトフェノン(前出)0.1重量部、平均粒子径20 $\mu$ m高密度ポリエチレン(前出)20重量部、デカブロモジフェニルオキサイド(旭硝子社製、以下、DBDPOと略称する。)20重量部及び三酸化アンチモン(三國精練社製)5重量部を投入し、均一に分散するまで攪拌混合した後、窒素ガスでバージすることにより上記組成物中の溶存酸素を除去した。そしてこの組成物に、ブラックライトランプを用いて紫外線を照射したところ、組成物の温度が上昇すると同時に粘度が高くなった。組成物の温度が5℃上昇したところで、紫外線照射を止めた。その結果得られた部分光重合増粘組成物の転化率は、3.7%、粘度は、2200cpsであった。

【0113】更にこの部分光重合増粘組成物に、PA5重量部を配合し、離型処理した厚さ50 $\mu$ mのPETフィルム上に、重合終了時の厚さが1.0 $\pm$ 0.1mmとなるようにこの組成物を塗工し、更に同じPETフィルムを用いて、その離型処理面が塗工面に接するように塗工面をカバーした。

【0114】次いで、ケミカルランプを用いてこのカバ

※ーに用いたPETフィルム上の照射強度が2mW/cm<sup>2</sup>となるようにランプ高さを調整し、10分間照射して粘着テープを作製した。得られた粘着テープの残存モノマーは0.1%以下であった。又、応力緩和率は、67%であった。

【0115】(実施例11) 2-エチルヘキシルアクリレート100重量部、親水性シリカ(前出)3重量部及びDBDPO45重量部をディゾルバー式攪拌機で4時間、1000rpmで攪拌混合し、粘稠な液状体を得た。これに更に、平均粒子径45 $\mu$ mのガラスパール(前出)50重量部、イルガキュア1700(前出)0.3重量部及びPA10重量部を添加し、均一に分散するまで攪拌混合した後、実施例1と同様にして、窒素ガスでバージすることにより上記組成物中の溶存酸素を除去した。以下の工程は、実施例1と同様に処理し、厚さ1mmの粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は、65%であった。

【0116】(実施例12) 2-エチルヘキシルアクリレート70重量部、ブチルアクリレート20重量部、アクリル酸10重量部、親水性シリカ(前出)3重量部、DBDPO7重量部及び三酸化アンチモン(前出)5重量部をディゾルバー式攪拌機で4時間、1000rpmで攪拌混合し、粘稠な液状体を得た。これに更に、平均

粒子径45 $\mu$ mのガラスバルーン（前出）50重量部、イルガキュア651（前出）0.1重量部、PA2重量部及びヘキサジオールジアクリレート0.1重量部を添加し、均一に分散するまで攪拌混合した後、実施例1と同様にして、窒素ガスでバージすることにより上記組成物中の溶存酸素を除去した。以下の工程は、実施例1と同様に処理し、厚さ1mmの粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は、70%であった。

【0117】実施例3で用いた粘着剤を、厚さ38 $\mu$ mの離型処理されたポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、乾燥後の厚さが50 $\mu$ mとなるように塗工して粘着剤層を形成した。その後、直ちに上記粘着テープの両面に上記粘着剤層をラミネートし、最後にPETフィルムを剥離して粘着剤層を積層した粘着テープを作製した。

【0118】（比較例13）DBDPOと三酸化アンチモンの2成分系微粒子を添加しなかったこと以外は、実施例10と同様にして粘着テープを作製した。得られた\*

\*粘着テープの応力緩和率は71%であった。

【0119】（比較例14）DBDPOの添加量を7重量部から3重量部に変更したこと以外は、実施例12と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は71%であった。得られた粘着テープの応力緩和率は65%であった。

【0120】（比較例15）DBDPOの添加量を7重量部から70重量部に変更し、三酸化アンチモンの添加量を5重量部から30重量部に変更したこと以外は、実施例12と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は71%であった。

【0121】（比較例16）PAの添加量を5重量部から25重量部に変更したこと以外は、実施例10と同様にして粘着テープを作製した。得られた粘着テープの応力緩和率は35%であった。

【0122】

【表4】

		応力緩和率 (%)	T型剥離強度 (g/20mm)	剪断接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	燃 焼 性	
					酸素指数	燃焼性区分
実 施 例	10	67	8.0	14.5	29.5	○ 自己消火性
	11	65	7.5	13.7	30.2	○ 自己消火性
	12	70	10.0	17.2	28.1	○ 自己消火性
	13	71	7.2	14.8	16.5	× 易燃性
比 較 例	14	65	9.8	15.9	20.1	× 遅燃性
	15	50	6.8	7.6	32.1	○ 自己消火性
	16	35	5.5	8.5	30.2	○ 自己消火性

【0123】上記実施例1～12及び比較例1～16の粘着テープについて、剪断強度、T剥離強度及び難燃性を以下に示す方法で試験した。試験結果は表1～4に示した。

【0124】1. T型剥離強度：得られた粘着テープを、幅20mm×長さ100mmに裁断して試験片を作成し、該試験片の両面に、23℃の雰囲気下で、幅25mm、長さ200mm、厚さ0.05mmの#304ステンレス鋼板を積層し、その上から重さ5kgのローラーを2往復させて貼り付け、24時間室温に放置した後、引張速度200mm/分で、T型方向に引っ張って、T型剥離強度を測定した。

【0125】2. 剪断接着力：得られた粘着テープを、幅20mm×長さ20mmに裁断して試験片を作成し、該試験片の両面に、23℃、65%RHの雰囲気下で、幅50mm、長さ50mm、厚さ2mmの#304ステ※

※ステンレス鋼板2枚の間の中央部にサンドイッチ状に積層し、その上から重さ5kgの荷重で15分間押圧して貼り付け、24時間室温に放置した後、引張速度50mm/分で、剪断方向に引っ張って、剪断接着力を測定した。

【0126】3. 難燃性：JIS D 1210に準拠して酸素指数の測定を行い、○：28以上、×：28未満、の2段階の評価を行うと共に、酸素指数に基づく燃焼性の区分を表示し、評価した。

【0127】

【発明の効果】本発明の粘着テープは、叙上の如く構成されているので、高い難燃性が長期安定して保持され、且つ、優れた応力緩和特性を示し、剪断接着力及びT型剥離強度などの接着強度に優れたものである。従って、本発明の粘着テープを用いて、強接着強度を要する構造体等の接合作業をも簡便に行うことができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

(C O S F 220/18  
230:02)

PAT-NO: JP410140094A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10140094 A  
TITLE: TACKY TAPE  
PUBN-DATE: May 26, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AZUMA, KENICHI	
TONO, MASAKI	
YAHARA, KAZUYUKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SEKISUI CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP08301856  
APPL-DATE: November 13, 1996

INT-CL (IPC): C09J007/00 , C09J011/04 , C09J011/06 ,  
C09J133/08 , C08F220/18

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a tacky tape exhibiting excellent stress relaxation, developing both of high adhesive strength and flame retardance, not eroded by an alkali and having durability.

**SOLUTION:** This tacky tape is obtained by subjecting a photopolymerizable monomer composition comprising (a) 100 pts.wt.

monomer consisting essentially of an acrylic ester monomer having a 2-18C alkyl group, (b) 1-20 pts.wt. acrylic monomer copolymerizable with the acrylic ester monomer (a) and having phosphorus element on the molecule, (c) 0.01-5 pts.wt. ammonium polyphosphate and (d) 5-100 pts.wt. photopolymerizable monomer composition to photopolymerization. The tacky tape has  $\geq 50\%$  stress relaxation ratio after 20min in 100% elongation.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO